

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510080473.8

[51] Int. Cl.

H05B 33/10 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

C23C 14/24 (2006.01)

C23C 14/12 (2006.01)

[43] 公开日 2006年1月25日

[11] 公开号 CN 1725913A

[22] 申请日 2005.7.5

[21] 申请号 200510080473.8

[30] 优先权

[32] 2005.2.4 [33] CN [31] 200510005275.5

[71] 申请人 清华大学

地址 100084 北京市海淀区清华园清华大学  
工物馆 209A 房间

共同申请人 北京维信诺科技有限公司

[72] 发明人 邱 勇 张德强 张祝新 高裕弟

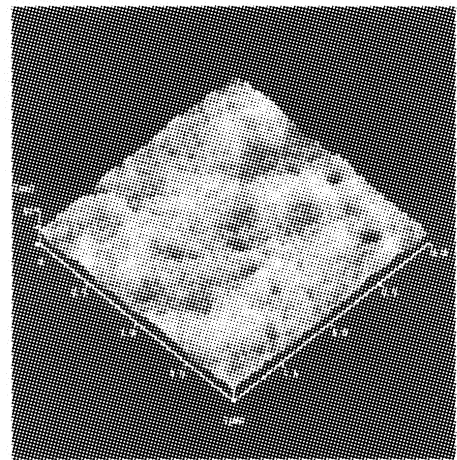
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 3 页

[54] 发明名称

材料制备成膜的方法及其有机电致发光器件

[57] 摘要

本发明提供了一种高速的形成致密连续的薄膜的方法和由此方法制备的有机电致发光器件。本发明的技术方案是：一种材料的成膜方法，用多个蒸发源同时对同一种材料进行蒸镀。多个蒸发源的蒸镀速率可以不同。一种有机电致发光器件，该器件中至少一种材料是用多源蒸镀的成膜方法制成的。多个蒸镀源中至少两个源的蒸镀速率可以是不同的。本发明的有益效果是成膜速率高，形成的薄膜更加致密连续，由此方法制得的有机电致发光器件的电压低、亮度高、效率高、寿命长。



- 1、一种将材料制备成膜的方法，其特征在于用多个蒸发源同时对同一种材料进行蒸镀。
- 2、如权利要求 1 所述的材料的成膜方法，其特征在于多个蒸发源中至少两个源的蒸镀速率不同。
- 3、一种有机电致发光器件，其特征在于器件中的至少一种材料是用权利要求 1 或 2 所述的方法制备成膜。
- 4、如权利要求 3 所述的有机电致发光器件，其特征在于所述的至少一种材料为空穴传输层中的一种材料。
- 5、如权利要求 4 所述的有机电致发光器件，其特征在于所述的空穴传输材料中的一种材料为 N,N'-二-(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-联苯基-4,4'-二胺。
- 6、如权利要求 3 所述的有机电致发光器件，其特征在于所述的至少一种材料为发光层中的一种材料。
- 7、如权利要求 6 所述的有机电致发光器件，其特征在于所述的发光层中的一种材料是 8-羟基喹啉铝。

## 材料制备成膜的方法及其有机电致发光器件

## 技术领域

本发明涉及一种材料的成膜方法,尤其涉及有机电致发光器件中材料的成膜方法及由此方法制成的有机电致发光器件。

## 背景技术

为加快器件中材料的成膜速度,通常采取提高成膜温度来提高材料的沉积速率的方法。但是材料一般随着温度的提高,蒸发出来的材料的颗粒直径会变大,从而降低了薄膜的致密性和连续性。且当蒸镀温度过高时,材料蒸发沉积的稳定性也会下降,温度过高时,材料会间歇性地喷出蒸发源。

当在某一固定温度下蒸镀时,膜层中材料的颗粒大小往往相近,但从形成更为致密的膜层角度上看,膜层中由颗粒大小相间的颗粒组成,更容易形成致密连续性高的膜层。

而在有机电致发光等领域,对器件中各种功能层薄膜的致密性和连续性的要求很高,器件中功能层薄膜的缺陷会带来不亮点、短路等诸多问题,器件性能低下。

## 发明内容

为解决上述技术问题,本发明提供了一种高速的形成致密连续的薄膜的方法和由此方法制备的有机电致发光器件。

本发明的技术方案是:一种材料的成膜方法,用多个蒸发源同时对同一种材料进行蒸镀。

多个蒸发源的蒸镀速率可以不同。

一种有机电致发光器件,该器件中至少一种材料是用多源蒸镀的成膜方法制成的。采用上述方法蒸镀的材料可以是空穴传输材料,可以为N,N'-二-(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-联苯基-4,4'-二胺,也可以为发光层材料,可以为8-羟基喹啉铝。

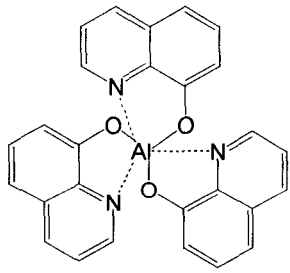
本发明的有益效果是:在材料的成膜温度不变的情况下,通过多个蒸发源共同沉积的方法来成膜,总的成膜速率是各个蒸发源沉积速率的总和,在不影响膜层质量的前提下提高了成膜速度,从而在不影响器件性能的前提下提高了器件的生产效率。而当多个蒸发源中的至少两个蒸发源的蒸镀速率不同时,容易形成颗粒度大小交叉的膜层结构,这样得到更致密连续的膜层,器件性能更好。

## 附图说明

- 1、实施例1的AFM图。
- 2、实施例2的AFM图。
- 3、对比例1的AFM图。
- 4、实施例5的AFM图。
- 5、对比例3的AFM图。

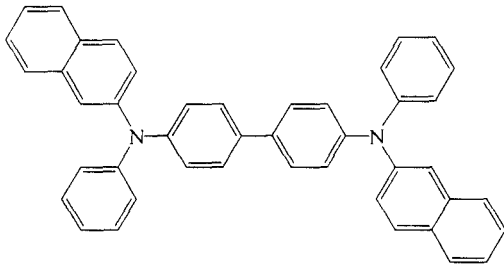
## 具体实施方式

术语“多个蒸发源”是指两个或两个以上的蒸发源。8-羟基喹啉铝简称为AlQ<sub>3</sub>,



结构式为

N, N'-二-(1-萘基)-N, N'-二苯基-1, 1'-联苯基-4, 4'-二胺简称为 NPB, 结构式



为:

NPB

#### 实施例 1: 双源同速 AlQ 膜层的制备

- 1、AlQ 材料和蒸发源的准备: 将相同重量的 AlQ 材料装入两个相同的坩锅中, 放入同一真空腔室内的不同蒸发源内, 抽真空到  $1.6 \times 10^{-4}$  Pa。
- 2、双源同速 AlQ 膜层的制备: 将清洗烘干表面平整的硅基片置于真空腔室内, 并传递到装有 AlQ 材料的腔室内, 抽真空到  $1.6 \times 10^{-4}$  Pa, 调节两个蒸发源内的 AlQ 材料的沉积速率, 使两个蒸发源的 AlQ 材料的沉积速率基本相同, 都为 0.25nm/s, 开始沉积, 观察两个 AlQ 蒸发源的膜厚检测仪的膜厚指示, 当两个 AlQ 蒸发源的膜厚都达到 60nm 时同时停止沉积。

#### 实施例 2 双源不同速 AlQ 膜层的制备:

制备工艺同实施例 1, 不同之处在于, 蒸镀过程中, 控制双源的蒸镀速率分别为 0.4nm/s 和 0.1nm/s。

#### 对比例 1 单源高速 AlQ 膜层的制备:

采用传统单源制备 AlQ 薄膜, 单源蒸镀速率控制为 0.5nm/s, 其他薄膜制备条件同实施例 1 和 2。

观察不同条件下制备的 AlQ 膜层的 AFM (原子力显微镜) 形貌: 将通过以上方法制备的 AlQ 薄膜的基片玻璃从真空腔室中取出, 做好标记, 分别用 AFM 扫描观察表面形貌, 结果如下:

AFM 数 据器件	P-V (nm)	RMS (nm)	Ra (nm)
实施例 1	3.893	0.457	0.361
实施例 2	5.952	0.563	0.447
对比例 1	12.39	0.876	0.610

由附图 1-3 和上面的数据可以看到, 在相同的较高的总蒸镀速率 0.5nm/s 下,

采用两个蒸发源同时蒸镀 AlQ 时的薄膜较采用单个蒸发源时的薄膜更平整致密连续，而采用两个蒸发源不同的速率蒸镀时，形成的颗粒大小相间，形成的薄膜更致密连续。

利用三种条件进一步制备了相同结构的器件，并对其性能进行了对比，器件结构为：ITO/NPB(50nm)/AlQ(50nm)/LiF/Al，制备过程分别为：

#### 实施例 3：双源同速 AlQ 器件的制备

- 1、预刻有 ITO 图形的玻璃基片的清洗：利用热的洗涤剂超声和去离子水超声的方法对预刻有 ITO 图形的玻璃基片进行清洗，清洗后在洁净烘箱中烘干。
- 2、将基片传入真空腔室，抽真空至  $1.6 \times 10^{-4}$  Pa。
- 3、在 ITO 基板上沉积一层空穴传输材料 NPB，沉积速率为 0.2nm/s，膜厚为 50nm。
- 4、在空穴传输材料 NPB 上再采用双源同速的成膜方法沉积一层有机发光材料 AlQ，AlQ 的膜厚为 60nm，双源 AlQ 的沉积速率均为 0.25nm/s。
- 5、LiF 层的制备：将基片传递到制备金属阴极的腔室，抽真空到  $1.6 \times 10^{-4}$  Pa，在 AlQ 层上沉积一层 LiF，膜厚 0.7nm，沉积速率 0.01nm/s。
- 6、阴极的制备：保持上述真空腔内压力不变，在 LiF 层上沉积 AL 膜作为阴极材料，AL 膜的膜厚为 150nm，沉积速率为 1.5nm/s。
- 7、制备后的器件采用 UV 固化胶封装。

#### 实施例 4：双源不同速 AlQ 器件的制备：

制备工艺同实施例 3，不同之处在于，蒸镀过程中，控制双源的蒸镀速率分别为 0.4nm/s 和 0.1nm/s。

#### 对比例 2 单源高速 AlQ 器件的制备：

制备工艺同实施例 3，不同之处在于，蒸镀过程中，AlQ 层薄膜采用单源蒸镀的方法制备，制备速率为 0.5nm/s。

器件的性能对比结果如下：

性能 器件	启亮电压	效率	亮度@5mA	寿命@5mA
实施例 3	3.2V	3.2cd/A	640nit	1600Hr
实施例 4	3.2V	3.6cd/A	720nit	2000Hr
对比例 2	3.3V	2.5cd/A	500nit	1000Hr

通过对比发现：在相同的较高的蒸镀速率下蒸镀 AlQ，采用双源蒸镀的方法较单源高速蒸镀的方法的器件由于形成的薄膜更致密连续，器件的启亮电压、效率、亮度、寿命等性能均有提高。两个蒸发源采用不同的蒸镀速率时，器件性能进一步提高。

#### 实施例 5：双源同速 NPB 薄膜的制备

1. NPB 材料和蒸发源的准备：将相同重量的 NPB 材料装入两个相同的坩锅中，

放入同一真空腔室内的不同蒸发源内，抽真空到  $1.6 \times 10^{-4}$  Pa。

2. 双源同速 NPB 膜层的制备：将清洗烘干表面平整的硅基片置于真空腔室内，并传递到装有 NPB 材料的腔室内，抽真空到  $1.6 \times 10^{-4}$  Pa，调节两个蒸发源内的 NPB 材料的沉积速率，使两个蒸发源的 NPB 材料的沉积速率基本相同，都为  $0.20 \text{ nm/s}$ ，开始沉积，观察两个 NPB 蒸发源的膜厚检测仪的膜厚指示，当两个 NPB 蒸发源的膜厚都达到  $60 \text{ nm}$  时同时停止沉积。

对比例 3：双源不同速 NPB 薄膜的制备

采用同实施例 5 相同的条件进行 NPB 薄膜的制备，不同之处在于在该制备过程中，NPB 双源的蒸镀速率控制为  $0.3 \text{ nm}$  和  $0.1 \text{ nm}$ 。

AFM 数 据器件	P-V (nm)	RMS (nm)
实施例 5	5.055	0.418
对比例 3	3.154	0.389

由附图 4-5 和上面的数据可以看到，在相同的较高的总蒸镀速率  $0.4 \text{ nm/s}$  下双源蒸镀，当两个蒸发源不同的速率蒸镀时，形成的薄膜更致密连续。

实施例 6：双源同速 NPB 器件的制备

1. 预刻有 ITO 图形的玻璃基片的清洗：利用热的洗涤剂超声和去离子水超声的方法对预刻有 ITO 图形的玻璃基片进行清洗，清洗后在洁净烘箱中烘干。
2. 将基片传入真空腔室，抽真空至  $1.6 \times 10^{-4}$  Pa。
3. 在 ITO 基板上采用同步骤 2 的方法沉积一层空穴传输材料 NPB，膜厚为  $60 \text{ nm}$ 。
4. 在空穴传输材料 NPB 上再沉积一层有机发光材料 AlQ，AlQ 的膜厚为  $50 \text{ nm}$ ，沉积速率均为  $0.2 \text{ nm/s}$ 。
5. LiF 层的制备：将基片传递到制备金属阴极的腔室，抽真空到  $1.6 \times 10^{-4}$  Pa，在 AlQ 层上沉积一层 LiF，膜厚  $0.7 \text{ nm}$ ，沉积速率  $0.01 \text{ nm/s}$ 。
6. 阴极的制备：保持上述真空腔内压力不变，在 LiF 层上沉积 AL 膜作为阴极材料，AL 膜的膜厚为  $150 \text{ nm}$ ，沉积速率为  $1.5 \text{ nm/s}$ 。
7. 制备后的器件采用 UV 固化胶封装。

对比例 4：双源不同速 NPB 器件的制备

采用同实施例 6 相同的条件进行器件的制备，不同之处在于在该制备过程中，NPB 双源的蒸镀速率控制为  $0.3 \text{ nm}$  和  $0.1 \text{ nm}$ 。

薄膜的形貌分析和器件性能对比如下：

性能 器件	启亮电压	效率	亮度	寿命
实施例 6	3.3V	3.3cd/A	660nit	1700Hr
对比例 4	3.2V	3.5cd/A	700nit	2000Hr

通过对比发现：在相同的较高的蒸镀速率下双源蒸镀 NPB，两个蒸发源的速率不同时的器件由于形成的薄膜更致密连续，器件的启亮电压、效率、亮度、寿命等性能均有提高。两个蒸发源采用不同的蒸镀速率时，器件性能进一步提高。

不想受限于本发明怎样实现的理论，对本发明的中有机电致发光器件中电致发光性能的提高可以归属于各种因素的结合。例如，速率的不同，还可能影响材料的结晶程度，影响器件的载流子迁移率，最终影响器件性能。

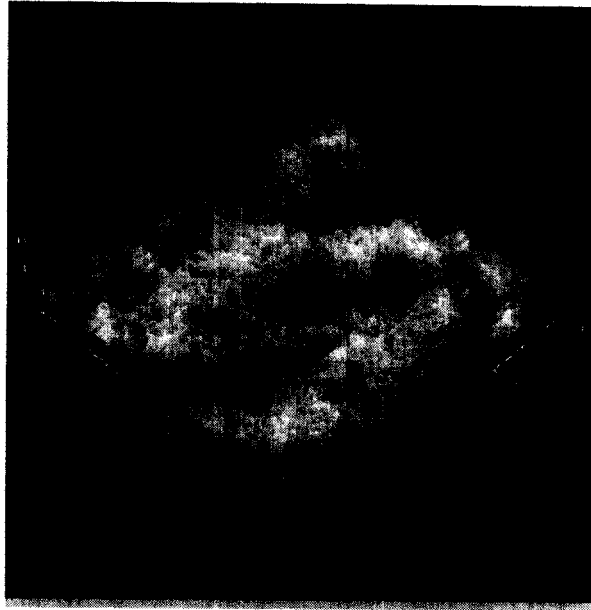


图 1

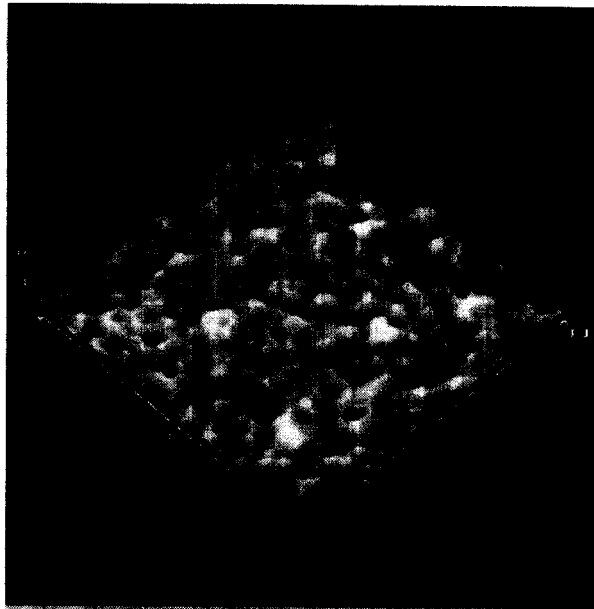


图 2



图 3

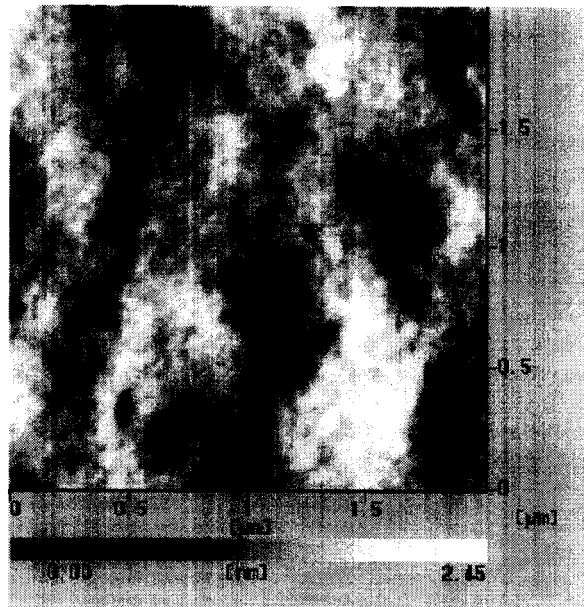


图 4

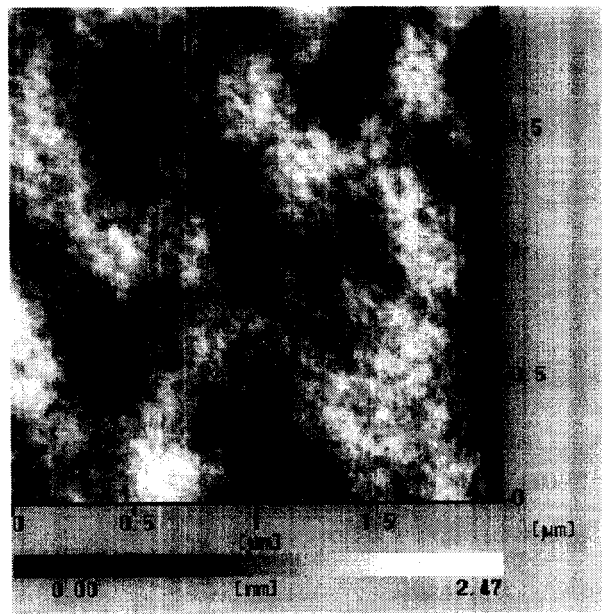


图 5

专利名称(译)	材料制备成膜的方法及其有机电致发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">CN1725913A</a>	公开(公告)日	2006-01-25
申请号	CN200510080473.8	申请日	2005-07-05
[标]申请(专利权)人(译)	清华大学 北京维信诺科技有限公司		
申请(专利权)人(译)	清华大学 北京维信诺科技有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	清华大学 北京维信诺科技有限公司		
[标]发明人	邱勇 张德强 张祝新 高裕弟		
发明人	邱勇 张德强 张祝新 高裕弟		
IPC分类号	H05B33/10 H05B33/14 C23C14/24 C23C14/12		
优先权	200510005275.5 2005-02-04 CN		
其他公开文献	CN100496174C		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明提供了一种高速的形成致密连续的薄膜的方法和由此方法制备的有机电致发光器件。本发明的技术方案是：一种材料的成膜方法，用多个蒸发源同时对同一种材料进行蒸镀。多个蒸发源的蒸镀速率可以不同。一种有机电致发光器件，该器件中至少一种材料是用多源蒸镀的成膜方法制成的。多个蒸镀源中至少两个源的蒸镀速率可以是不同的。本发明的有益效果是成膜速率高，形成的薄膜更加致密连续，由此方法制得的有机电致发光器件的电压低、亮度高、效率高、寿命长。

